

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究报告

贵州铜仁典型土法炼汞场所大气汞对人体健康的影响

报告人：张超

合作导师：张华 研究员

工作完成日期：2016年8月—2018年11月

报告提交日期：2018年11月

中国科学院地球化学研究所

2018年11月

贵州铜仁典型土法炼汞场所大气汞对人体健康的影响

Mercury in the atmosphere severely threatening the
inhabitants' health in typical artisanal mercury mining
site in Tongren of Guizhou

博士后姓名： 张 超

合 作 导 师： 张 华 研究员

流动站（一级学科）名称： 环境科学与工程

专业（二级学科）名称： 环境科学

研究工作起始时间 2016年8月15日

研究工作期满时间 2018年11月15日

中国科学院地球化学研究所

2018年11月

原创性声明

本人声明所提交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名： 

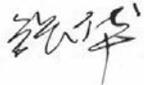
日期：2018年12月5日

关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密（____年）（保密的论文在解密后应遵守此规定）

博士后签名： 

合作导师签名： 

日期：2018年12月5日

中文摘要

汞，作为一种人体非必需元素，是一种具有持久性、生物积累性和神经毒性的有毒重金属。尽管我国大规模的汞矿开发和冶炼活动已结束，但局部地区依然存在着非法的土法炼汞活动。土法炼汞工艺落后、对汞的回收率较低，持续的向大气排放高浓度的汞蒸汽。虽然已有针对该地居民暴露水平的调查研究，但是专门针对儿童作为汞暴露研究对象，尤其是矿区周边低汞地质背景高汞大气环境下对比成人和儿童的暴露量的研究却少有报道。

本文调查了典型土法炼汞场所、历史汞污染区、典型城市和自然背景区居民的饮食习惯，并且评估了饮水、进食(鱼、大米、玉米、蔬菜、肉类和家禽等)，以及人体呼吸作用对于汞的暴露情况，评价了它们对人体健康的潜在影响。

首先，贵阳市和雷公山自然保护区两个地区各暴露介质中的汞含量均低于我国食品中污染物限量；司前大坝土法炼汞场所除了大气汞浓度和肉类总汞含量较高之外，水体、稻米、蔬菜类的总汞含量均低于我国食品中污染物限量；万山汞矿区域各介质中的汞平均含量却普遍偏高。

其次，司前大坝土法炼汞场所、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区四个研究区成人总汞日暴露量均低于世界卫生组织建议的居民总汞日暴露量，仅司前大坝土法炼汞场所儿童总汞日暴露量高于该限值，表明当地的儿童可能面临一定程度总汞暴露的健康风险。

再次，比较成人和儿童各不同暴露途径的贡献率，司前大坝土法炼汞场所大气对成人和儿童总汞日暴露量贡献率均超过了 92%以上，远远高于其它的暴露途径。虽然万山各介质中总汞含量较高，但土法炼汞对司前大坝大气汞重影响，所以导致该地区成人及儿童的总汞日暴露量均大于万山汞矿区的平均值。

最后，尽管司前大坝土法冶炼场所的稻米、蔬菜等介质未受到上游万山汞矿的污染，但由于该地区的土法冶炼活动持续向大气排放高浓度的大气汞，因而对当地居民，尤其是儿童产生了健康的危害，通过呼吸含有高浓度的大气汞

是司前大坝地区儿童汞暴露的主要途径。

《关于汞的水俣公约》正式生效以来，中国在限制生产和使用汞的道路上还有很多工作需要开展。专门针对局部地区存在的非法炼汞活动，应加强监控和执法力度，从源头上控制大气汞的排放，以保护矿区居民不受大气汞暴露的影响。

关键词：土法炼汞场所，大气汞，人体健康，汞暴露，风险评价

ABSTRACT

Mercury (Hg), as a human non-essential element, is a kind of persistent, biological accumulated and neurotoxicity toxic heavy metal. Although the large-scale mining and smelting of mercury in China has been ceased, the illegal artisanal mercury mining activities are still existing in some areas. The process of artisanal mercury smelting falls behind, the recovery rate of mercury is low, and the high mercury vapor is continuously discharged into the atmosphere. There have been investigations and studies on the exposure levels of residents in artisanal mercury mining area, however, the studies on children as the subject of mercury exposure, especially comparing the exposure levels of adults and children in the low-mercury geological background and high-mercury atmosphere surrounding mining area have rarely been reported.

In our study, we investigated the dietary habits of residents living in artisanal mercury mining areas, historical abandon mercury mining areas, typical urban and natural background areas, and assessed the mercury exposure dose by drinking water and eating (fish, rice, corn, vegetables, meat and poultry, etc.), as well as human respiratory, and the mercury potential risk on human health.

Firstly, the mercury content in the exposed media in both Guiyang and Leigongshan nature reserve areas were lower than the limit of pollutants in food in China. In addition, the concentrations of total gaseous mercury (TGM) and meat were quite high in Siqian Dan area, while the mercury contents in water, rice and vegetables is lower than the limitation of pollutants in food in China. The average content of mercury in all media in Wanshan is high.

Secondly, the average estimated daily intake (PDI) of THg for adults in Siqian Dam, Wanshan, Guiyang and Leigong mountain nature reserve areas are lower than the recommended THg PDI of the world health organization (WHO). Only in Siqian Dam, the average estimated daily intake (PDI) of THg for children are higher than the

threshold, it suggested that local children in Siqian Dam may suffer a certain degree of health risks by THg exposure.

Thirdly, we compared the contribution of different exposure pathways between adults and children, the contribution rates of TGM exposure in adults and children are greater than 92% in Siqian Dam areas, much higher than the other exposure pathways. Although the THg contents in various media of Wanshan is compareably high, the serious influence of artisanal mercury mining releasing higher TGM in Siqian Dam leads to that the daily THg exposure of adults and children in Siqian Dam area are higher than the average daily THg exposure in wanshan mercury mining area.

In the end, although the rice, vegetables and other mercury medium in Siqian Dam have not been polluted by upstream Wanshan mercury pollution, the artisanal mercury mining activities continued releasing higher TGM to the atmospheric, which threatened local residents, especially the children's health. Children breathing the higher TGM has become the main pathway of Hg exposure in Siqian Dam area.

Since the Minamata convention on mercury came into force, a lot of work needs to be done to limit the mercury production and use in China. Focusing on the monitoring and law enforcement should be strengthened to control the emission of atmospheric mercury from the source in artisanal mercury mining area, which can protect the residents living in the mining area from atmospheric mercury exposure.

Key Words: artisanal mercury mining site, atmospheric mercury, human health, mercury exposure, risk assessment

目 录

中文摘要	I
ABSTRACT	III
第一章 引言	1
1 研究背景及意义	1
2 国内外研究现状	4
3 论文选题依据以及研究内容	6
3.1 选题依据	6
3.2 研究内容	7
第二章 研究区概况与样品采集	8
1 研究区概况	8
2 样品采集	11
第三章 土法冶炼场所的大气汞	12
1 土法冶炼场所大气汞浓度	12
2 土法炼汞场所大气汞随时间变化	13
第四章 居民汞暴露健康风险评估	16
1 暴露量的估算方法	16
2 各暴露介质中的汞含量	17
3 成人和儿童的日暴露量	18
4 不同暴露途径的贡献率	20
5 针对成人和儿童的健康风险评价	22
6 土法炼汞场所成人和儿童的危害商	22
7 汞暴露普遍特征	23
8 关注大气汞对健康的影响	24
第五章 结论与展望	27
1 主要结论	27
2 特色与创新	27
3 问题与展望	28

参考文献.....	29
致 谢.....	35
作者简介及博士和博士后期间发表的学术论文与研究成果.....	37

第一章 引言

汞（mercury, Hg）作为一种人体非必需元素，一种具有持久性、生物积累性和神经毒性的有毒重金属。在古代中国，人们错误的认为汞可以延长寿命，直到秦始皇死于服用汞和玉石粉末的混合物。20 世纪 50 年代日本爆发震惊世界的水俣病中毒事件，使得人们意识到汞，特别是甲基汞（methylmercury, MeHg）给人体和动物体带来的危害。汞污染所带来的环境问题，已经受到越来越多的科研工作者的关注。自从 1990 年在瑞典第一次召开“全球汞污染的国际学术会议”之后，在不同的国家先后召开了 11 次会议，而第 12 届全球汞会议已于 2015 年 6 月在韩国举行。此外，2013 年初，140 多个国家代表团经过 4 年多谈判，就全球第一部限制汞排放的国际公约：《关于汞的水俣公约》，在瑞士日内瓦达成一致，各国同意在 2020 年之前，逐渐减少含汞产品的生产和贸易。2016 年 4 月 28 日第十二届全国人民代表大会常务委员会第二十次会议决定：批准 2013 年 10 月 10 日由中华人民共和国政府代表在熊本签署的《关于汞的水俣公约》。2017 年 8 月 16 日《关于汞的水俣公约》正式生效，中国在限制生产和使用汞的道路上任重而道远。

1 研究背景及意义

汞是一种具有特殊物理化学性质的重金属污染物。在地壳的各类岩石中有着广泛分布，在土壤圈、水圈、大气圈和生物圈也普遍存在，汞可以在不同生态系统中进行复杂的生物地球化学循环（图 1-2）。

液态汞易于挥发，通常以单质汞（ Hg^0 ）的形式进入大气。 Hg^0 具有较弱的水溶性和较稳定的化学性质，一旦进入大气，就能长时间（0.5~2 年）居留在大气中（Schroeder et al., 1998），从而参与全球大气汞循环，而成为全球性污染物（Lindqvist, 1991）。汞的热膨胀率很大，有良好的导电性。由于汞的化学性质十分稳定，常态下与稀硫酸、盐酸和碱都不发生化学反应，但溶于硝酸和热浓硫酸，汞加热至沸腾才与氧缓慢反应。

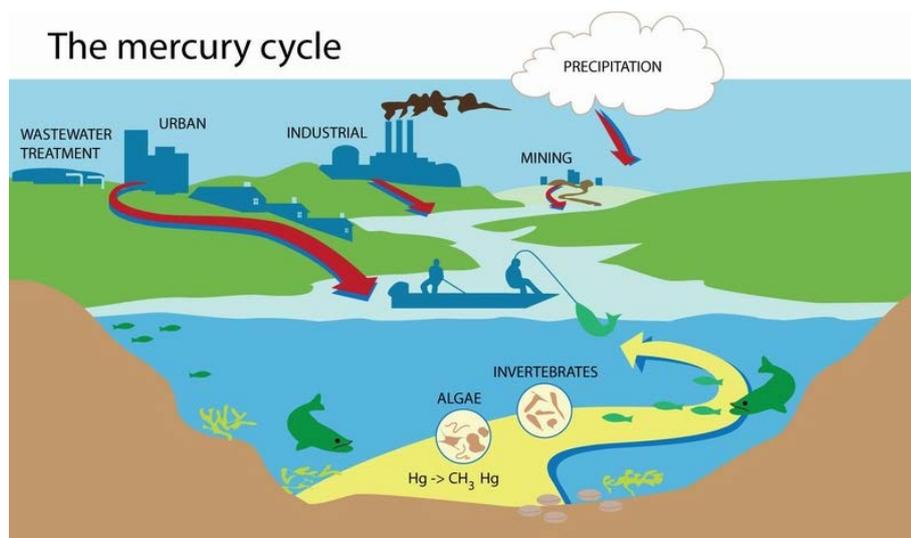


图 1-2 汞的生物地球化学循环

(Illustration by Connie J. Dean, U.S. Geological Survey, 2002)

全球背景区土壤汞含量 $10\text{-}500\text{ ng g}^{-1}$ (Senesi et al., 1999)，我国背景区土壤汞含量为 $6\text{-}270\text{ ng g}^{-1}$ (王云等,1995; 魏复盛等, 1991)，大多数土壤汞含量在 50 ng g^{-1} 以下 (伍宗华等.,1994)，而污染环境的土壤汞含量则高得多，如我国贵州汞矿附近土壤汞含量高达 $9.6\text{-}255.0\text{ mg kg}^{-1}$ (崔瑞平等, 1987)。

土壤既是大气汞的“汇”，又是“源”，这在汞的生物地球化学循环中起着重要作用。大气中的汞可通过干湿沉降进入土壤，因土壤中粘土矿物和有机物的吸附作用，绝大部分的汞迅速的被土壤吸持或固定，富集于土壤表层，造成土壤汞浓度的升高 (Hissler et al., 2006)。在土壤中，汞经过复杂的物理、化学过程，部分以各种形态滞留于土壤中，部分被植物吸收，部分在一定条件下以气态汞的形式释放到大气中。

陆地植物中的汞主要来自于土壤和大气。粮食及蔬菜作物中的汞含量通常 $<0.02\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ (WHO, 1991)。其中植物根部汞主要受土壤影响，其含量较高，如油菜根部总汞含量可达 $407\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ (Wang, 2004)。而植物的地上部分如叶片主要通过吸收大气汞。苔藓、地衣等附生植物主要通过大气沉降吸收汞 (Huckabee et al., 1983)。

环境中汞的污染来源非常复杂，一般可分为自然污染源和人为污染源。其中自然污染源主要包括：火山活动、自然风化、土壤释汞、植物释汞和森林火灾等等；人为污染源主要包括：汞矿冶炼、有色金属冶炼、化石燃料燃烧、废物燃烧、

水银法氯碱生产等等。

在众多的污染来源当中,大规模的汞矿开发及冶炼活动是对局部区域污染最为严重、最直接的人为活动之一 (Li et al., 2008; Qiu et al., 2006)。迄今为止,约有 68.9 万吨金属汞从不同国家和地区的汞矿山产出 (Rytuba, 2003)。20 世纪 80 年代以来,随着人们对全球环境的关注和对汞的毒性及危害的深入认识,世界各行各业对汞的需求量日趋减少,导致各国大规模的汞开发活动陆续停止。至 2004 年,我国大部分汞矿山均已停产、闭坑。但是,长期的汞矿开采和冶炼活动,改变和破坏了矿区地表生态系统,对矿区的生态环境造成了严重的汞污染(如,地表水体、表层土壤、局部区域大气等),总结起来主要包括以下两个方面:一方面,大量的固体废弃物尤其是冶炼废渣,在地表径流、风力传送及雨水淋滤等自然地质作用下,其中富汞物质不断向周围环境迁移、扩散,造成了严重汞污染;另一方面,大量的易溶富汞次生矿物,向环境中释放大量活性汞,导致炉渣及周围环境介质成为汞甲基化的最有利的场所 (Hines et al., 1999; 仇广乐, 2005; 李平, 2008; 孟博, 2011)。

矿山废水是矿区重金属元素迁移扩散的重要载体。汞矿山的地下开采,极易产生坑道废水,矿山闭坑后仍会不断向周围环境排放;而暴露于地表的固体废弃物,受地表外力地质作用(如,淋滤作用、风化作用等)的影响,同样会产生废水。高汞含量的矿山废水不断汇入当地地表径流,造成汞污染物不断向矿区周围环境及下游地区迁移,污染范围不断扩大。更为严重的是,矿区汞污染水体中硫酸盐浓度急剧升高,硫酸盐还原菌活动大大增强,从而显著提高了水体中汞的甲基化能力 (Rytuba et al., 1999)。

汞矿山活动过程中,可以产生高汞含量的废气,造成汞矿区大气的严重汞污染。汞矿山活动停止后,矿区内仍有不同的释汞源(如,严重汞污染的土壤、冶炼废渣、冶炼场所及冶炼设备等)持续向大气中排放气态汞 (王少峰, 2006; 仇广乐, 2005)。

此外,尽管我国大规模的汞矿开发和冶炼活动已结束,但局部地区依然存在着非法的土法炼汞活动。由于土法炼汞(主要是采用铁锅和土灶、蒸馏罐、坩埚炉及简易冷凝收尘设施等进行炼汞工艺)工艺落后、对汞的回收率较低 (李平, 2008),加之残渣、废弃物没有经过任何处理直接外排,随意乱倒,导致当地生

态环境（大气、地表水、表层土壤等）受到了非常严重的汞污染（李平, 2008）。如，受土法炼汞活动的影响，贵州务川汞矿区大气、地表水和表层土壤中的汞含量分别高达 40000 ng m^{-3} 、 2100 ng L^{-1} 和 360 mg kg^{-1} ；同样，土法炼汞活动也严重污染了贵州铜仁地区地表水和表层土壤，其汞含量分别高达 2300 ng L^{-1} 和 48 mg kg^{-1} （李平, 2008）。但是，专门针对大气汞对人体健康的影响的研究，尤其是土法炼汞区域成人和儿童的健康风险的评价少有报告。

2 国内外研究现状

大气汞的来源包括自然源与人为源。自然源主要包括地壳除气、土壤与水体（淡水和海水）释汞、植物表面蒸腾、森林火灾以及火山与地热活动等（Lindqvist et al., 1991; Nriagu, 1989）。人为源包括化石燃料和生物燃烧（煤和油类产品）、矿产资源的开采与冶炼（铅、锌、生铁与钢、汞、金）、工业生产（水泥和苛性钠）以及垃圾处理等（Pacyna et al., 2002; Schroeder et al., 1998）。大气汞沉降是生态系统中汞的主要来源（Nriagu et al., 2003）。大气汞浓度高是体现某一地区表生环境中汞污染水平的关键（Pacyna et al., 2002; Pacyna et al., 2006）。全球范围背景区的大气汞浓度约为 $1.0\text{-}2.0 \text{ ng m}^{-3}$ ，其中南半球约为 $1.0\text{-}1.4 \text{ ng m}^{-3}$ ，略低于北半球的 $1.5\text{-}2.0 \text{ ng m}^{-3}$ （Ebinghaus et al., 2002; Lindberg et al., 2002）。汞在大气中主要以元素汞（Hg(0)）、活性气态汞（RGM）以及颗粒态汞（HgP）形态存在。其中，Hg(0)是大气中汞的主要部分（约为 95%）。

基于汞在自然界中主要的存在形态有单质汞（Hg）、无机汞（ Hg^+ ， Hg^{2+} ）和有机汞，其暴露途径和毒理性质也有所不同。

气态单质汞的暴露途径主要是吸入性暴露，汞蒸气通过呼吸道，透过肺泡膜而进入血液，蓄积于机体各组织、器官中。从口摄入的蒸汽汞，只有极少部分的汞从肠道被吸收，此外皮肤也能吸收一部分。汞吸收至血液中后，部分保持元素汞的形态，大部分逐渐被氧化为汞离子。由于其具有一定的亲脂性，从而能够侵犯中枢神经和肾脏，并引起中毒和病理改变（如颤抖、情绪波动、头晕、神经反应迟钝、神经性肌肉萎缩等）。

无机汞化合物由于不易被吸收，一般不会造成肾脏的损害。通过消化系统进

入人体，易与蛋白分子中的巯基 (-SH) 结合，则毒性强。汞盐甘汞 (HgCl)，溶解度低，毒性小，少量甘汞可作泻药和利尿剂。汞盐升汞 (HgCl_2)，易溶于水，毒性大。无机汞中毒症状主要包括：皮疹、情绪波动、记忆力减退、神经混乱和肌肉萎缩等 (林年丰, 1991; Risher et al., 1999)。

甲基汞作为有机汞的主要代表之一，其毒性较大，暴露途径主要是摄食，几乎 100% 被消化的甲基汞能被吸收进入血液循环 (WHO, 1990)，蓄积于细胞和脑室，破坏细胞的基本功能和代谢，损害中枢神经系统。中毒症状有：知觉障碍、视野模糊、听力减退、语言困难、嗅觉丧失、运动失调，重症者身亡。甲基汞能通过母婴传递影响胎儿，引起胎儿先天性水俣病，导致婴儿畸形 (林年丰, 1991; Risher et al., 1999)。1953 年在日本南部沿海的熊本县水俣湾发生的水俣病是世界上第一个因水体污染诱发的先天缺陷，是由于甲基汞中毒引起，水俣病实际为有机汞的中毒。汞离子易与巯基结合，使与巯基有关的细胞色素氧化酶、丙酮酸激酶、琥珀酸脱氢酶等失去活性。由于这些酶和功能基团的活性受影响，阻碍了细胞生物活性和正常代谢，最终导致细胞变性和坏死。

根据人体内代谢过程和毒性作用的不同，无机汞分为零价汞和无机汞盐两类。绝大部分零价汞是通过呼吸作用 (汞蒸气) 进入人体，除此之外，使用一些高汞含量的美白护肤品也可造成皮肤对汞的吸收。汞蒸气具脂溶性，进入人体的汞蒸气近 100% 都可通过肺进入血管，并很容易穿透细胞膜进入细胞内部。单质汞在血液中被过氧化氢酶氧化成汞离子 (Hg^{2+})，而 Hg^{2+} 具有更强的毒性。除此之外，在被氧化前，血液中的汞蒸气很容易通过血脑屏障进入大脑，随后在大脑中被氧化为毒性更强的 Hg^{2+} 。人体吸收的汞蒸气通过代谢主要积累在肾脏中，最后通过尿液排出体外。汞蒸汽在人体内的半衰期大概为 15-30 天 (Clarkson et al., 2006)。

零价汞主要有神经毒性和肾脏毒性。长期暴露于汞蒸气中会导致中枢神经系统受损。具体症状为手指震颤、情绪不稳、牙龈发炎、注意力不集中、失眠、记忆衰退、说话震颤、视力模糊、神经肌肉功能变化、头痛以及综合性神经异常等。而肾脏毒性作用症状与无机汞相同 (Clarkson et al., 2006)。

汞暴露不仅对成人有影响，对儿童的危害更为严重，儿童神经系统和身体各器官正在发育过程中，而发育中的神经系统比成熟的神经系统更易受到汞毒性的影响。胎儿期和儿童早期低汞浓度的暴露可能会对神经系统的结构和功能产生深

远影响。

3 论文选题依据以及研究内容

3.1 选题依据

对于贵州万山汞矿区已有研究者进行了较为深入的研究,贵州汞矿开采活动历史很长,有历史记载的资料可追溯到秦朝。长期的汞矿开采活动加上普遍较高的自然地质背景,使贵州汞矿区地表环境汞污染非常严重,例如在万山汞矿地区,大气单质汞含量达到 $1.1 \times 10^3 \text{ ng/m}^3$ (Qiu et al. 2005), 地表水体的总汞含量达到 $1.2 \times 10^4 \text{ ng/L}$ (Horvat et al. 2003; Zhang et al. 2010c), 稻田土壤总汞含量达到 $790 \text{ } \mu\text{g/g}$ (Horvat et al. 2003; Qiu et al. 2005)。甚至到闭坑 18 年后, 大气汞浓度仍高达 $7.29 \sim 139 \text{ ng/m}^3$, 地表水汞浓度高达 $81.6 \sim 4.25 \times 10^3 \text{ ng/L}$, 矿渣汞含量为 $2.79 \sim 510 \text{ mg/Kg}$, 土壤汞含量高达 $3.06 \sim 2.92 \times 10^3 \text{ mg/Kg}$ (夏吉成等, 2016)。

万山当地居民也因长期暴露于高汞污染的环境中, 导致高汞暴露水平。研究者采集分析了十余种作物, 玉米、高粱、枣、梨、茄子、丝瓜、西红柿、南瓜、苦瓜和辣椒中汞的含量, 结果发现农作物样品中可食部分汞含量高达 $2.41 \sim 95.4 \text{ } \mu\text{g/Kg}$, 除了茄子和南瓜外其余所有农作物可食部分的汞含量都高于国家《食品安全国家标准 (GB2762-2012)》(谷物: $20 \text{ } \mu\text{g/Kg}$; 蔬菜: $10 \text{ } \mu\text{g/Kg}$) (夏吉成等, 2016)。李平等 (2006) 发现炼汞工人长期暴露于高浓度汞蒸气的环境中, 尿液汞浓度极高 ($1060 \text{ } \mu\text{g/g creatinine} (\mu\text{g/g Cr})$), 高剂量的无机汞暴露使得部分人已出现了中毒症状, 表现为手指和眼皮震颤、牙龈炎和牙齿黑线。

虽然已有针对该地居民暴露水平的调查研究, 但是专门针对儿童作为汞暴露研究对象, 尤其是矿区周边低汞地质背景高汞大气环境下对比成人和儿童的暴露量的研究却少有报道。

与成人相比, 儿童更容易受到汞暴露的影响, 由于汞可渗透儿童的血脑屏障, 从而接触汞可能会损害儿童中枢神经系统的发育。此外, 即使较低或中等水平的汞暴露, 也可能导致儿童轻微的神经发育异常。儿童比成年人更容易受到汞暴露: 汞蒸气的吸入、牙齿混合以及食用受汞污染的食物 (如鱼或大米) 是成人和儿童接触汞的主要途径。儿童身体代谢反应与成人不同, 可能会导致汞在体内代谢反

应不同。儿童的身体代谢速率远高于成人：在 0 至 12 岁时的呼吸速率为 452 L/Kg/Day，几乎是成年人呼吸速率的两倍（232 L/Kg/Day, Layton et al., 1993）。高的代谢反应速率会导致汞在儿童体内的转运和转化反应更活跃。儿童高的呼吸速率会导致呼入更多汞蒸气；更狭窄的气管会导致儿童比成人吸入更多颗粒物；儿童身高较成人低，口鼻更接近地面，更易吸入更高浓度的汞和更多颗粒态汞 (Davis et al., 2006; Ronen et al., 2007)；另外，儿童一些不良习惯比如吃手和玩土也会导致更高的 IHg 暴露 (Guney et al., 2010; Ljung et al., 2007)。

以往的汞暴露风险评价，忽视了高汞大气对人体，尤其是儿童健康风险的影响。自 2017 年 8 月 16 日《关于汞的水俣公约》正式生效以来，相关政府部门应加强对于土法炼汞活动的执法力度。本研究通过监测贵州铜仁土法炼汞场所的大气汞的水平，搜集了水、农产品、家禽、肉类等暴露介质的样品汞含量的数据，对比了不同暴露介质的影响，综合评价了高汞大气环境中儿童汞暴露的主要途径。

3.2 研究内容

在我们的研究中，我们选择了四个研究区：即一个目标研究区和三个控制区，以代表受不同程度的汞污染地区。

这四个研究区分别为：

1. 司前大坝土法冶炼场所（代表受土法冶炼活动释放的高汞大气影响的场地）；
2. 万山（代表受汞矿开采和冶炼活动影响的地区）；
3. 贵阳市（代表市政环境）；
4. 雷公山自然保护区（代表未受直接的汞污染影响的地区）。

我们调查了四个研究区居民的饮食习惯，并且评估了饮水、进食(鱼、大米、玉米、蔬菜、肉类和家禽等)，以及人体呼吸作用对于汞的暴露情况，评价了它们对人体健康的潜在影响。此外，我们还对比了成人和儿童的健康风险，对于土法冶炼区儿童的健康问题应引起更多的关注。

第二章 研究区概况与样品采集

1 研究区概况

贵州省位于中国西南部，云贵高原东部，其省会贵阳，占全国国土面积的1.8%，主要的粮食作物为水稻。贵州是我国能源大省，尤以汞矿最为突出，其中汞储量居全国首位，达88000吨，约占全国总储量的78%。本研究选取的四个研究区：司前大坝、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区均位于贵州省境内。司前大坝代表低地质背景，但受高汞大气污染影响的区域；万山代表受汞矿开采冶炼影响的区域；贵阳市为贵州省的省会，代表城市对照区域；雷公山自然保护区，代表未受直接人为活动影响的背景区域。

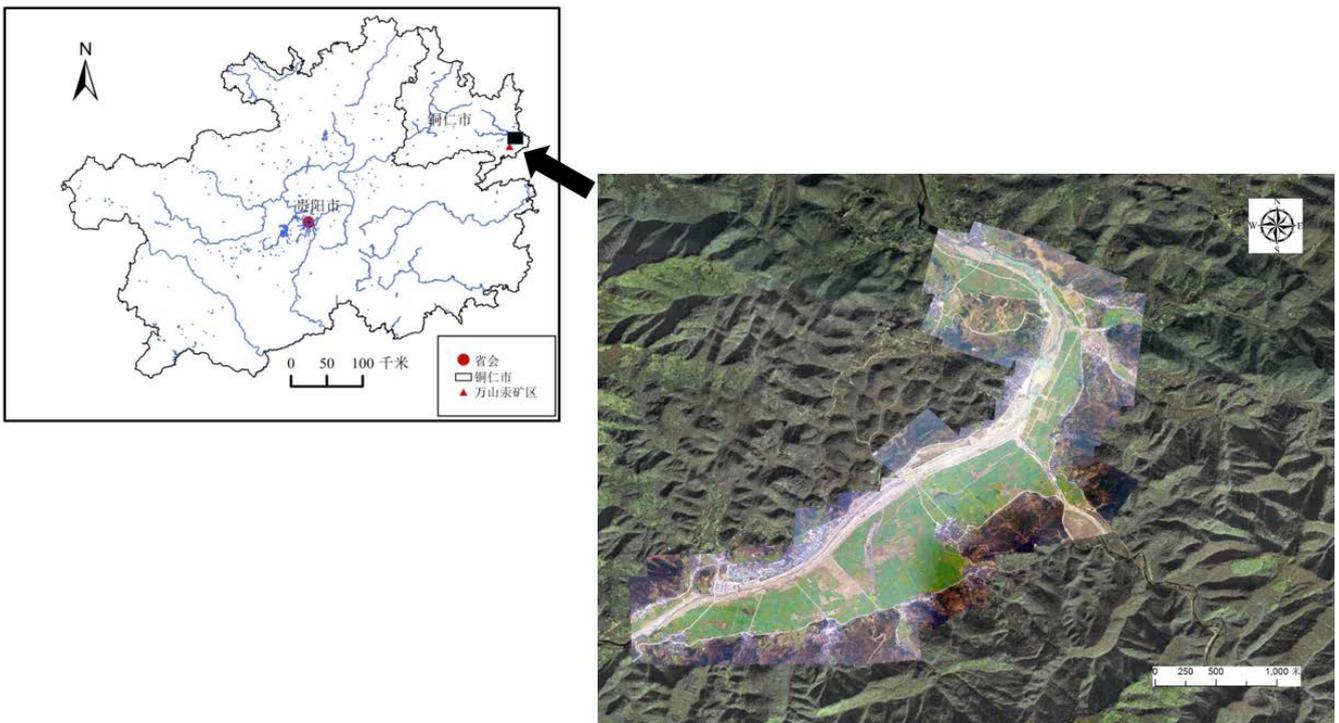


图 2-1 贵州省铜仁市碧江区瓦屋乡司前大坝无人机航拍叠加遥感影像图

司前大坝位于贵州省铜仁市碧江瓦屋乡，距离万山汞矿区 30km，位于万山汞矿区敖寨河及下溪河的下游，总面积约为 300 万 m^2 ，是铜仁市第二大坝区。司前大坝地势平坦，土壤肥沃，交通便利，是铜仁市重要的粮油和蔬菜生产基地，

“铜仁市水稻全程机械化生产示范区”、“铜仁市碧江区粮油高产创建(油菜)示范片”、“铜仁市碧江区油菜示范区”等农业示范工程实施地。同时，司前大坝也地处万山汞矿下游，位于由敖寨河和下溪流汇流而成的瓦屋河右侧。万山汞矿是世界第 3 大汞矿，有长达 600 多年的汞资源开采冶炼历史。随着汞资源的逐渐枯竭，2002 年 5 月实施政策性关停。但是，在长期的开采过程中，含汞废渣、废液和废气几乎直接排放到自然环境中，在水力和风力的作用下，对周边生态环境造成了严重破坏。含汞废渣和废液经由敖寨河和下溪流，汇入瓦屋河之中。当地群众取用瓦屋河河水对司前大坝的土地进行灌溉或山洪暴发，河水漫过堤坝淹没土地，造成司前大坝农田土壤的 Hg 污染。含 Hg 废气、粉尘等经大气传播、自然沉降或随雨水沉降进入土壤，也造成了司前大坝农田土壤的 Hg 污染。司前大坝周边的锰矿冶炼厂排放的含 Mn 废渣、废液和废气也导致司前大坝土壤的 Mn 污染（湛天丽，2017）。我们所选择的典型土法炼汞场所就位于司前大坝农户的家中。

万山区，隶属于贵州省铜仁市，是铜仁市的政治、经济、文化中心。国土面积 842 km²，2013 年年末，总人口 16 万人。万山区因盛产朱砂、水银而成为中国最大的汞工业生产基地，被誉为“中国汞都”。万山境内的汞资源开采始于秦朝，至明朝洪武年间日渐兴盛，大规模开采冶炼历史长达 630 年。20 世纪 50 年代初，国家接管矿山组建“贵州汞矿”，开始大规模、正规化开采。自 20 世纪 80 年代，随着汞资源的逐渐枯竭，汞矿生产规模日趋缩小，至 2002 年 5 月汞矿实施政策性关闭停产。长期的矿山开采活动造成的矿山“三废”，直接排放于自然环境中，常年累月，对当地生态环境造成了严重的破坏，该地区即为**废弃汞矿区**。尽管大规模的汞矿冶炼活动已经停产，但该地区仍有少部分家庭式的冶炼生产持续进行，从而加重了汞对当地生态环境的危害，特别是由于持续冶炼直接排放到大气中的汞，对该地区的生态环境及居民的危害更为严重，该地区即为**土法冶炼区**。

贵阳市为贵州省省会，是贵州省的政治、经济、文化、科教和交通中心，是西南地区重要的交通、通信枢纽、工业基地及商贸旅游服务中心，也是西南地区中心城市之一。贵阳位于贵州省中部，地处东经 106°07′至 107°17′，北纬 26°11′至 26°55′之间。总面积 8034 平方公里，占全省面积的 4.56%。2016 年，贵阳年末常住人口 480.20 万人，年平均人口 474.94 万人。贵阳地处云贵高原黔中山原丘陵中部，长江与珠江分水岭地带。总地势西南高、东北低。苗岭横延市境，岗

阜起伏，剥蚀丘陵与盆地、谷地、洼地相间。相对高差 100-200 米，最高峰在水田镇庙窝顶，海拔 1659 米；最低处在南明河出境处，海拔 880 米。南明河自西南向东北纵贯市区，流域面积约占市区总面积的 70%。贵阳市海拔高度在 1100 米左右，处于费德尔环流圈，常年受西风带控制，属于亚热带湿润温和型气候，年平均气温为 15.3℃，年极端最高温度为 35.1℃，年极端最低温度为-7.3℃，年平均相对湿度为 77%，年平均总降水量为 1129.5 毫米。贵阳是中国避暑之都，荣登“中国十大避暑旅游城市”榜首，主要以旅游业为主，是国家级大数据产业发展集聚区、呼叫中心与服务外包集聚区、大数据交易中心、数据中心集聚区。

雷公山自然保护区，位于贵州省的东南部，在雷山、榕江、台江、剑河 4 县之间。雷公山自然保护区 1982 年经省人民政府批准建立，2001 年 6 月被国务院批准为国家级自然保护区。面积近 5 万公顷，最高峰海拔 2178 米，是清水江、都柳江的分水岭。其地理位置在东经 108°09'-108°22'，北纬 26°15'-26°22'之间。面积 47333 公顷。主峰海拔 2178.8 米，属长江和珠江流域分水岭，是清水江和都柳江水系主要支流的发源地。总面积 71 万亩。区内居住总人口约 40 万，90% 是苗族。雷公山区水文地质结构独特，水文地质条件复杂，水资源的贮存富集条件特殊，大气降水、地表水及地下水循环交替环境比较和谐。雷公山变质岩区域岩石表层构造风化裂隙含水均匀而丰富，地下水埋藏浅，径流排泄缓慢，下部不透水带阻水作用强烈，且造成地下水排泄基准面高，水资源极为丰富。雷公山地区属中亚热带季风山地湿润气候区。具有冬无严寒、夏无酷暑、雨量充沛的气候特点。最冷月（1 月）平均温山顶-0.8℃，山麓 4-6℃，最热月（7 月）山顶 17.6℃，山麓 23-25.5℃，年平均温度山顶 9.2℃，山麓 14.7-16.3℃。日均温 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 的持续日数，山麓为 200-239 天，山顶仅为 158 天； $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 积温，山麓在 4200-5000℃之间，山顶仅为 2443℃。雷公山地区气候的垂直差异明显和坡向差异显著。年平均气温直减率为 0.46℃/100 米。冬季，东、北坡气温较西、南坡低；夏季，西、北坡气温较东、南坡高。雷公山地区雨量较多，年降雨量大致在 1300-1600 毫米之间。并以春、夏季降水较多，而秋、冬季降水较少。夏半年（4 月-8 月）各月降水量均在 150 毫米以上，其中，降水集中的 5、6、7 三个月各月降水量均在 200 毫米以上。由于雷公山光、热、水资源丰富，气候类型多样，为多种多样的生物物种生长发育提供了良好的生态环境。

2 样品采集

我们于 2017 年 9 月 20 日~28 日、2017 年 10 月 13 日~16 日以及 2017 年 12 月 3 日~15 日，对司前大坝大气汞（TGM）浓度进行监测，采用的仪器是全自动测汞仪 Tekran 2537A。对于其他所需的数据，我们均通过文献调研的形式进行搜集。

第三章 土法冶炼场所的大气汞

尽管我国大规模的汞矿开发和冶炼活动已结束，但局部地区依然存在着非法的土法炼汞活动。为了躲避环境执法部门，而转移到居所地下一层的土法炼汞活动会持续的向上层室内大气排放高浓度的汞蒸汽。

在 2017 年的秋季和冬季，我们使用 Tekran 2537A 全自动测汞仪，测量了位于铜仁市碧江区瓦屋乡司前大坝农户家中大气总汞（TGM）的浓度，该土法炼汞活动就直接在农户家中的地下室进行，如图 3-1 所示。所观测到的大气汞浓度极高，是因为我们在采样过程中观察到非法的土法冶炼活动正在进行。农户家中大气总汞的变化如图 3-2 所示，土法冶炼场所汞平均浓度高达 1547.8 ng/m^3 ，远高于其他三个研究区（万山，即受历史汞矿开采冶炼影响；贵阳，即城市对照区域；雷公山，代表未受直接人为活动影响的背景区域）。



图 3-1 位于司前大坝居民家中地下室的土法炼汞场所

1 土法冶炼场所大气汞浓度

司前大坝土法冶炼场所由于受到了土法冶炼活动的影响，其大气汞平均浓度高达 1547.8 ng/m^3 ，高于长白山 ($3.58 \pm 1.78 \text{ ng/m}^3$) (Wan et al.,2009) 和贡嘎山 ($3.90 \pm 1.20 \text{ ng/m}^3$) (Fu et al.,2008) 等地区大气汞浓度，远远高于全球背景值

($1.5\sim 1.8\text{ ng/m}^3$) (Valente et al.,2008)。其他三个研究区万山、贵阳和雷公山大气汞 (TGM) 的平均浓度分别为 93 ng/m^3 、 10.1 ng/m^3 和 2.8 ng/m^3 (Zhang et al., 2010; 侯亚敏 et al., 2005; Fu et al., 2009), 也比全球背景值 ($1.5\sim 1.8\text{ ng/m}^3$) 稍高。

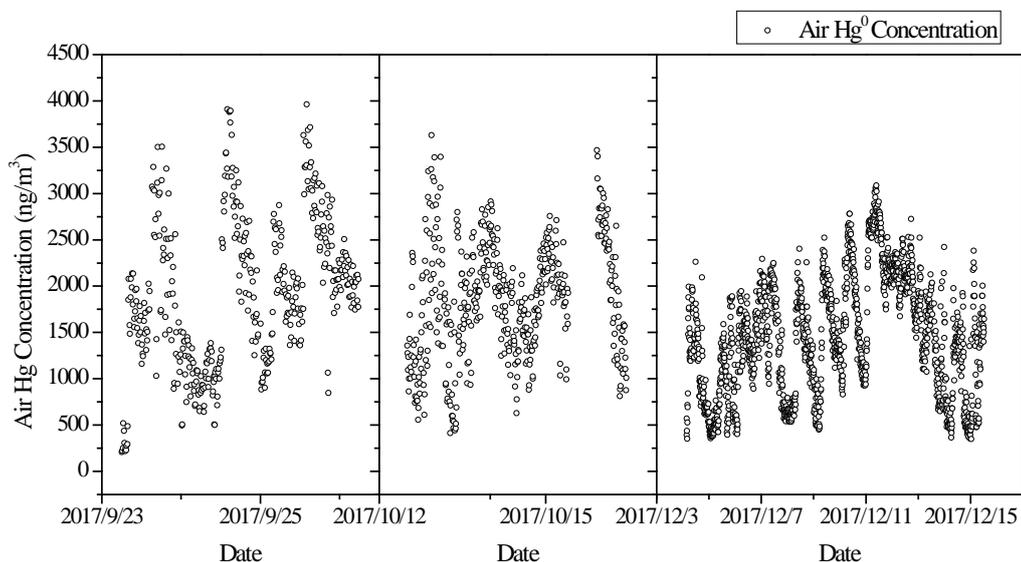


图 3-2 司前大坝土法炼汞影响下的大气总汞浓度 (ng/m^3)

司前大坝土法炼汞场所大气汞浓度的特征主要是受土法炼汞的影响。图 3-2 显示大气汞日变化范围在 $0\sim 4000\text{ ng/m}^3$ 之间, 远高于不受或极少受到土法炼汞影响以及土法炼汞初期时的 TGM 浓度。TGM 浓度每日在上午 6、7 点左右出现明显的上升趋势, 可能由于该地区上午 6 点左右是土法炼汞的高峰期, 向外排放大量的汞蒸气, 导致大气汞浓度突然大幅度升高, 从而直接影响我们检测该地区的大气汞浓度。2017 年 9 月 23 日~26 日、2017 年 10 月 12 日~16 日以及 2017 年 12 月 3 日~15 日为受土法炼汞严重影响时间段。

2 土法炼汞场所大气汞随时间变化

我们具体研究了司前大坝土法冶炼场所大气汞随着时间的变化, 在 9 月 24 日、25 日、26 日, 10 月 13 日、14 日、15 日和 12 月 10 日、11 日、12 日, 大气汞每小时的平均浓度随时间的变化, 如表 3-1 所示。受土法冶炼活动的影响, 在 9 月 24 日、25 日、26 日三天, 大气汞浓度从凌晨四五点开始升高, 在早晨八

九点的时候到达峰值，9月份这三天的每小时平均浓度最高值可达 3725 ng/m³，日平均浓度也在 2000 ng/m³ 左右。同样的，在 10 月份监测的 3 天当中，大气汞浓度从早晨五六点开始升高，在中午的时候达到最高值，10 月份监测的这三天的每小时平均浓度最高值可达 2867 ng/m³，日平均浓度也在 1900 ng/m³ 左右。12 月 10 日、11 日、12 日，这三天大气汞浓度从早晨五六点开始升高，在早晨九点的时候到最高值，三天的每小时平均浓度最高值可达 2939 ng/m³，日平均浓度也在 2000 ng/m³ 左右。

表 3-1 司前大坝土法冶炼场所每小时大气汞浓度 (ng/m³)

时间/ 日期	9月24 日	9月25 日	9月26 日	10月13 日	10月14 日	10月15 日	12月10 日	12月11 日	12月12 日
0:00	324	883	2301	1138	1543	1477	1295	1229	2216
1:00	292	1005	1978	1261	1968	1852	1082	1967	2112
2:00	1825	1171	1806	1921	1407	1602	925	2576	2220
3:00	1877	1085	1681	1055	1592	1473	1470	2642	2264
4:00	1781	868	1812	749	2374	1275	2011	2628	2251
5:00	1574	1057	1802	1107	1864	1400	1802	2617	2171
6:00	1413	2141	1641	1719	1823	1247	2103	2684	1922
7:00	1494	3188	3084	1405	2012	1582	2561	2783	1820
8:00	1864	3725	3442	1660	2616	1829	2582	2861	2118
9:00	2998	3303	3203	2518	2381	2104	2586	2939	2386
10:00	2388	2845	2991	2447	2180	2089	2477	2647	2319
11:00	2462	2538	2794	2867	2546	2265	2284	2794	2098
12:00	2714	2394	2682	2188	2741	2354	2228	2727	2053
13:00	2188	2349	2374	2248	2411	2510	1992	2616	2028
14:00	2299	2265	2209	2231	2055	2258	1906	2452	2087
15:00	1573	1986	2608	1992	2115	2078	1829	2263	2285
16:00	1779	1585	1985	1488	1862	2470	1496	2011	2121
17:00	1218	1701	2039	1368	1922	2064	1505	2080	2443
18:00	1123	1083	2137	916	1574	1693	1378	1908	2204
19:00	1133	1170	2286	939	1584	2038	1227	2297	1941
20:00	1194	1162	2160	954	1500	1704	1121	2323	1815
21:00	1093	1407	1983	1628	1978	1651	1074	2166	1637
22:00	914	2589	1952	1726	1283	1352	1021	2153	1573
23:00	827	2265	1996	1996	1065	1197	1016	2098	1765
最大值	2998	3725	3442	2867	2741	2510	2586	2939	2443
最小值	292	868	1641	749	1065	1197	925	1229	1573
平均值	1598	1907	2289	1647	1933	1815	1707	2394	2077

单位: ng/m³

通过在司前大坝土法冶炼场所对大气汞的监测，9月、10月和12月这三个月的大气汞浓度和居民的土法冶炼活动密切相关，通常是在凌晨四五点的时候居民开始进行冶炼活动，在早晨八九点的时候，大气汞浓度达到峰值。由于政府现在已经明令禁止土法炼汞，居民是在家中的地下室偷偷的进行冶炼活动，所排出的汞蒸气直接影响到家中的室内空气，因此对人体的健康危害更加严重。就不同暴露时间而言，早晨9点至中午12点，这个时间段，对于人体的暴露危害最大。

第四章 居民汞暴露健康风险评估

以往的汞暴露风险评价，忽视了高汞大气对人体，尤其是儿童健康风险的影响。自 2017 年 8 月 16 日《关于汞的水俣公约》正式生效以来，相关政府部门应加强对于土法炼汞活动的执法力度。我们将贵州司前大坝与贵州省其他三个区域(万山、贵阳和雷公山)进行了对比，引用了前人研究发表过的数据，最后对比了这些区域的成人和儿童的汞暴露量估算值(PDI)和危害商值(THQ)，揭示这些地区的不同人群汞暴露途径是否具有不同的特征。具体而言，本研究通过监测万山汞矿土法冶炼区的大气汞的水平，搜集了水、农产品、家禽、肉类等暴露介质的样品的总汞含量，对比了不同暴露介质的影响，综合评价了高汞大气环境中儿童汞暴露的特征。

在贵州省四个区域：司前大坝土法炼汞场所、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区均位于贵州省境内。司前大坝土法冶炼场所代表低地质背景，但受高汞大气污染影响的区域；万山代表受汞矿开采冶炼影响的区域；贵阳市为贵州省的省会，代表城市对照区域；雷公山自然保护区，代表未受直接人为活动影响的背景区域。

1 暴露量的估算方法

成年居民(体重为 60 公斤)和儿童(体重以 25kg 计算)的总汞(THg)日均暴露量(PDI, probable daily intake)估算通过下面的公式进行：

$$PDI = \sum(C_{THg}^i \times A \times IR^i)_{i=air,water,rice,vegetable,meat,fish,poultry} / bw$$

其中：

PDI——每日总汞摄入量(微克/千克/天, ug/kg/d)；

C ——各介质总汞含量；

A ——人体对总汞的吸收率，无机汞取 8%(Horvat et al. 2003)，大气汞取 70% (Gnamuš et al. 2000)；

IR ——各暴露介质摄入速率；

Bw ——体重(60 千克)。

该估算假设以下途径的汞暴露量可忽略不计：(1)金汞齐补牙吸入的汞(Barregard et al., 1995; Batista et al., 1996)；(2)通过饮料(牛奶)、食用油及盐等摄入的汞(Cheng et al., 2009)；(3)通过皮肤接触吸收的汞(USEPA, 1997; WHO, 2003)。此外，成人平均体重假设为 60 公斤、儿童平均体重假设为 25 公斤。

2 各暴露介质中的汞含量

参照张华 2010 年的研究的方法(张华, 2010)，我们查阅了近期在司前大坝土法冶炼场所、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区开展的研究，各研究区的居民汞暴露的各介质中总汞含量如表 4-1 所示。贵阳市和雷公山自然保护区两个地区各暴露介质中的汞含量均低于对应的食品安全国家标准《食品中污染物限量》(GB2762-2012)。司前大坝除了大气汞浓度和肉类总汞含量较高之外，水体、稻米、蔬菜类的总汞含量均低于我国食品中污染物限量(GB2762-2012)，其大气汞的浓度为 1547.8 ng/m³，肉类种的总汞含量为 146.2 μg/kg。然而，万山汞矿区域各介质中的汞平均含量却普遍偏高。稻米总汞为 78μg/kg，蔬菜总汞为 130 μg/kg，肉类总汞为 220 μg/kg，禽类总汞 160 μg/kg，大气汞 93 ng/m³ (表 4-1)。

表 4-1 居民汞暴露量估算所采用的各介质中总汞含量

介质	THg					限值
	司前大坝	万山	贵阳	雷公山		
空气 (ng/m ³)	1547.8 ^a	93 ^c	10.1 ^q	2.8 ^h		
水 (ng/L)	2.0 ^a	50 ^c	2 ^a	1.5 ^c		1000 ^e
稻米 (ug/kg,干重)	9.5 ^b	78 ^d	3.99	3.2 ^c		20 ^e
鱼类 (ug/kg,湿重)	155.5 ^b	290 ^k	80	66 ^l		
蔬菜 (ug/kg,湿重)	8.5 ^b	130 ^{c,m}	3.8 ^{g,r}	2.5 ^c		10 ^e
肉类 (ug/kg,湿重)	146.2 ^b	220 ^m	17 ^{g,n}	17 ^{g,n}		50 ^e
家禽 (ug/kg,湿重)	114 ^p	160 ^o	39 ^{g,n}	39 ^{g,n}		

Abbreviation: DW, dry weight; WW, wet weight; SQD: Siqian Dan; WS: Wanshan; GY: Guiyang; LS: Leishan.

^a 本研究；^b(湛天丽 et al. 2017)；^c(Zhang et al. 2010)；^d(张华 2010)；^e 最大限制值 (GB 2762—2012)；^f(Feng et al. 2004b)；^g 估算值；^h(Fu et al. 2009)；ⁱ(T et al. 2008)；^j(Feng et al. 2004a)；^k(Qiu et al. 2009)；^l(Li et al. 2009)；^m(Feng and Qiu 2008)；ⁿ(Cheng et al. 2009)；^o(Ji et al. 2006)；^p(Yin et al. 2017)；^q(侯亚敏 et al. 2005)；^r(张丹 et al. 2005)

3 成人和儿童的日暴露量

根据总汞(THg)的日均暴露量(PDI)计算公式, 结合各暴露介质中的汞含量, 以及人体对总汞的吸收率, 无机汞的吸收率取 8%(Horvat et al. 2003), 大气汞的吸收率取 70% (Gnamuš et al. 2000), 我们计算了司前大坝、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区成人(60kg 体重)和儿童(25kg 体重)总汞日暴露量, 如表 4-2 所示。

表 4-2 不同暴露途径的成人(60 公斤体重)总汞平均日暴露量估算值(PDI)

介质	吸收率	总汞的日摄入量 (ug/day)			
		司前大坝	万山	贵阳	雷公山
空气	20 m ³ .day ⁻¹	21.67	2.604	0.14	0.039
水	2 L.day ⁻¹	0.0003	0.008	0.0003	0.0002
稻米	600 g.day ⁻¹	0.456	3.744	0.456	0.154
蔬菜	368 g.day ⁻¹	0.25	3.888	0.25	0.074
肉类	79.3 g.day ⁻¹	0.927	1.368	0.927	0.108
鱼类	1.2 g.day ⁻¹	0.015	0.028	0.015	0.004
家禽	4.9g.day ⁻¹	0.045	0.061	0.045	0.0152
总计	(ug.day ⁻¹)	23.363	11.701	1.833	0.394
	(ug.kg ⁻¹ day ⁻¹)	0.389	0.195	0.031	0.007

司前大坝土法炼汞场所成人总汞日暴露量估算值平均为 0.389 μg/kg/day, 是万山成人总汞日暴露量的两倍, 是贵阳和雷公山自然保护区的 10 倍以上(万山区、贵阳市和雷公山自然保护区三个地区对应的成人 PDI 平均值分别为 0.195、0.031 及 0.007 μg/kg/day)(表 4-2)。

同样的, 司前大坝土法炼汞场所儿童总汞日暴露量估算值平均为 1.671 μg/kg/day, 显著高于其它三个研究区, 万山区、贵阳市和雷公山自然保护区三个地区对应的儿童 PDI 平均值分别为 0.205、0.038 及 0.010 μg/kg/day (表 4-3)。

表 4-3 不同暴露途径农村/城市幼儿(25 公斤体重)总汞平均日暴露量估算值(PDI)

介质	吸收率 农村 ^a /城市 ^b	总汞的日摄入量(ug/day)			
		SQD	WS	GY	LS
空气	40 m ³ .day ⁻¹	43.337	1.295	0.28	0.078
水	1.5 L.day ⁻¹	0.0002	0.006	0.0002	0.0002
稻米	280/250 g.day ⁻¹	0.213	1.747	0.08	0.072
蔬菜	146 /250g.day ⁻¹	0.099	1.52	0.05	0.03
肉类	24/50 g.day ⁻¹	0.281	0.424	0.068	0.033
鱼类	1.5 /50g.day ⁻¹	0.019	0.035	0.32	0.008
家禽	8 /50g.day ⁻¹	0.073	0.102	0.156	0.025
总计	(ug.day ⁻¹)	44.022	5.129	0.954	0.246
	(ug.kg ⁻¹ day ⁻¹)	1.761	0.205	0.038	0.010

^a(段丹辉 等. 2009); ^b(张金沙., 2017)

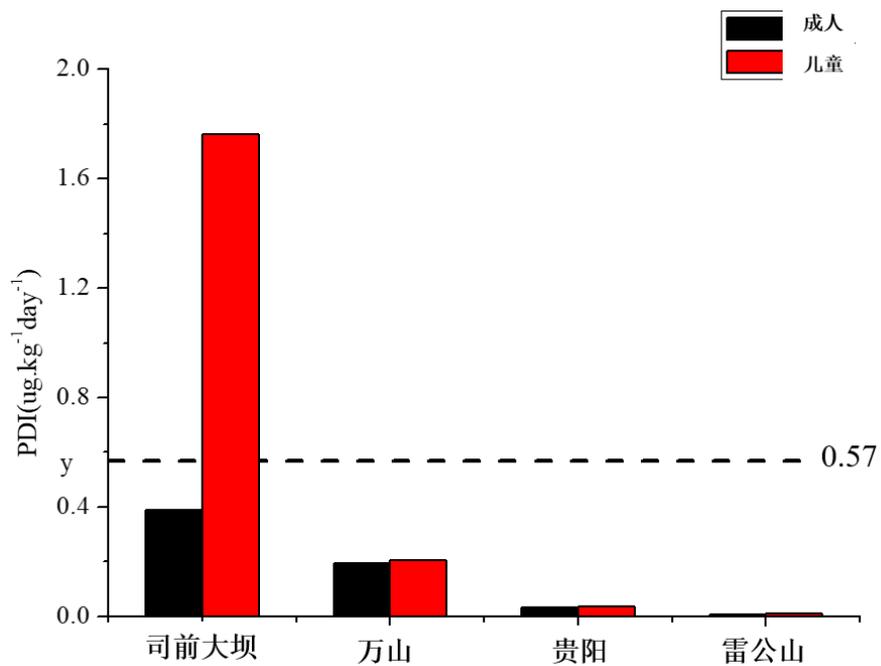


图 4-1 各区域成人及幼儿 PDI 值

4 不同暴露途径的贡献率

为了更直观的研究不同的暴露途径对人体总汞日暴露量(PDI-THg)的贡献,我们以饼状图的形式对四个研究区的总汞日暴露量进行了对比,如图 4-2 所示。

就成年人而言,司前大坝土法炼汞场所的大气占到了居民总汞日暴露量(PDI-THg)的 92%以上,而通过食用肉类、大米、蔬菜、鱼类、家禽和水仅占总暴露量不到 8%,大气的比重远超于万山区、贵阳市和雷公山自然保护区大气暴露的比重。万山地区,蔬菜、稻米、大气和肉类所占居民总汞日暴露量的 99%以上,其中蔬菜占的比重最高,高达 33.23%,饮水、鱼类和家禽的所占的比例最低,仅有 0.83%。贵阳市区,肉类、稻米和蔬菜所占居民总汞日暴露量的 89%以上,其中肉类所占的比重最大,高达 50.56%,大气、饮水、鱼类和家禽的所占的比例仅有 10%左右。雷公山自然保护区稻米占居民总汞日暴露量的比例最高,高达 39.04%,其次是肉类、蔬菜和大气,分别占 27.38%、18.76%、9.89%,饮水、鱼类和家禽所占的比率最低,仅占不到 5%。(图 4-2)

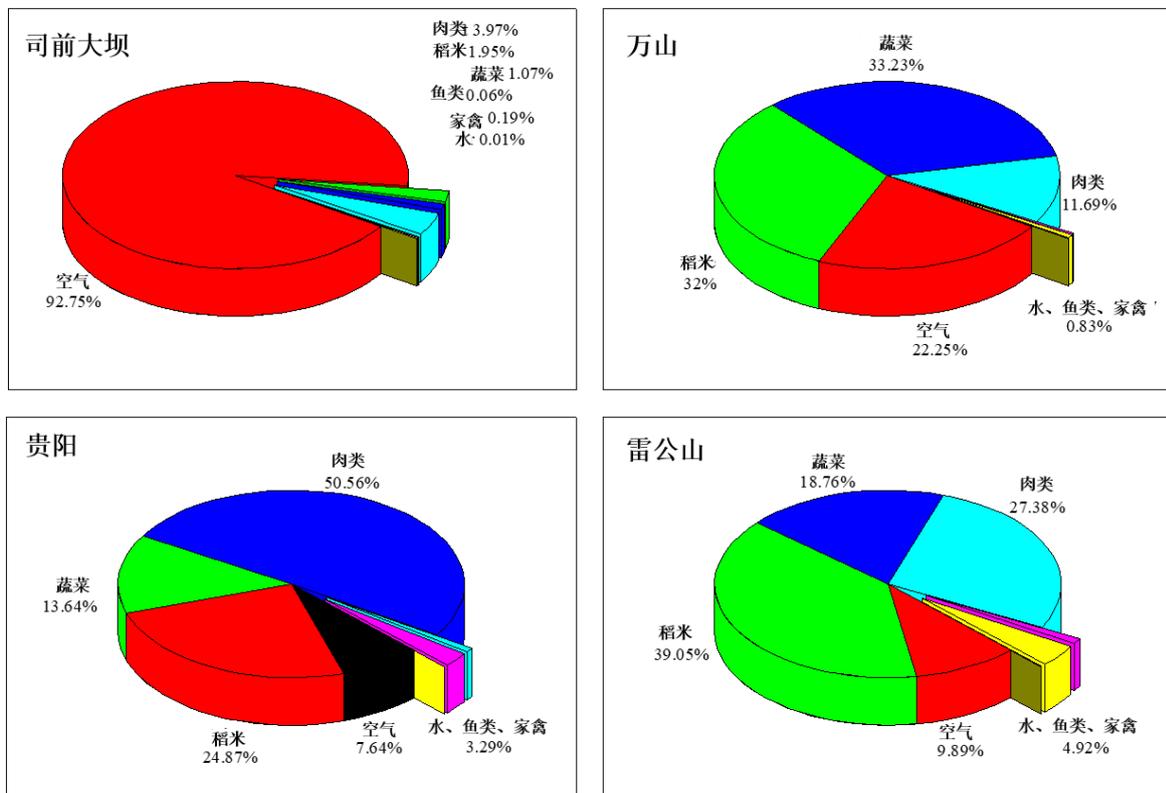


图 4-2 司前大坝土法炼汞场所、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区成人总汞暴露量对比

就四个研究区的儿童而言,司前大坝土法炼汞场所的大气占到了儿童总汞日暴露量(PDI-THg)的 98%以上,而通过食用肉类、大米、蔬菜、鱼类、家禽和水仅占总暴露量不到 2%。万山地区,稻米、蔬菜、大气和肉类所占儿童总汞日暴露量的 97%以上,其中稻米占的比重最高,高达 34.06%,饮水、鱼类和家禽所占的比例最低,仅有 2.87%。贵阳市区,鱼类、大气、家禽、稻米所占儿童总汞日暴露量的 87%以上,其中鱼类所占的比重最大,高达 33.54%,而肉类、蔬菜和饮水仅仅占了不到 13%。雷公山自然保护区大气占儿童总汞日暴露量的比例最高,高达 31.68%,其次是稻米、肉类、蔬菜、家禽和鱼类,分别占 29.24%、13.4%、12.19%、10.15%和 3.25% (图 4-3)。

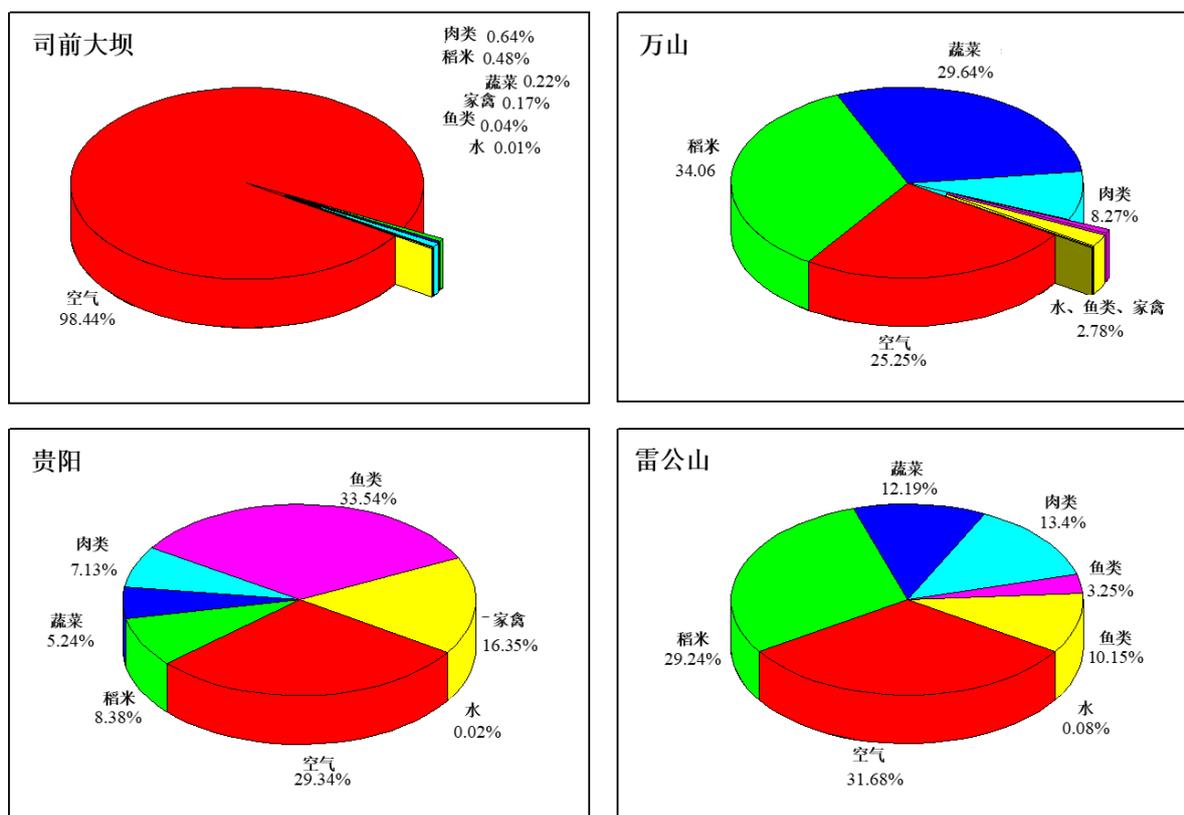


图 4-3 司前大坝土法炼汞场所、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区儿童总汞暴露量对比

比较成人和儿童各不同暴露途径的贡献率,司前大坝大气对成人和儿童总汞日暴露量贡献率均超过了 92%以上,远远超过其它途径的暴露。而在万山区、贵阳市和雷公山自然保护区,大气对儿童总汞日暴露量贡献均大于成人总汞日暴露

量贡献，其原因一方面是儿童正处于成长期，稻米及蔬菜日食用量较少，但是肉类、禽类的日食用量很大，且其汞含量相比其他介质较高；另一方面儿童有更窄的呼吸道，促使幼儿的日呼吸量是成人的 2 倍，最终导致儿童的大气汞暴露量高于成人。因为土法炼汞场所大气汞含量很高，所以该地区成人及儿童的总汞日暴露量（PDI）均大于万山汞矿区的平均值。

5 针对成人和儿童的健康风险评价

司前大坝成人总汞日暴露量估算值平均为 $0.389 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ，高于万山区、贵阳市和雷公山自然保护区万山区、贵阳市和雷公山自然保护区，万山成人总汞日暴露量的两倍，是贵阳和雷公山自然保护区的 10 倍以上，万山区、贵阳市和雷公山自然保护区三个地区对应的成人 PDI 平均值分别为 0.195、0.031 及 $0.007 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 。司前大坝儿童总汞日暴露量估算值平均为该限值，显著高于其它三个研究区，万山区、贵阳市和雷公山自然保护区三个地区对应的儿童 PDI 平均值分别为 0.205、0.038 及 $0.010 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 。（图 4-1）

世界卫生组织建议的居民总汞日暴露量最大限制值为 $0.57 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (JECFA, 2010)，司前大坝、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区四个研究区成人总汞日暴露量均低于该限值；但是司前大坝儿童总汞日暴露量均高于 $0.57 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ，表明当地的儿童可能面临一定程度总汞暴露健康风险。儿童有更窄的呼吸道，促使幼儿的日呼吸量是成人的 2 倍，可能也是最终导致儿童的大气汞暴露量高于成人的原因。

6 土法炼汞场所成人和儿童的危害商

我们以目标危害商值(Target hazard quotient (THQ))为依据，评价了不同汞暴露途径对人体健康的危害。USEPA (2000)详细描述了估算 THQ 的方法。土法冶炼场所成人和儿童摄入不同汞暴露介质的危害商值可与临时容许每日摄入量(PTWI)进行比较。由于每个接触介质的接触途径随年龄的变化而变化，因此健康风险被单独考虑。在考虑汞的健康风险时，危害商值是根据 Chien et al.(2002)修

改的方法确定的，其公式为：

$$THQ = PDI / PTWI$$

其中，PDI (probable daily intake)为总汞日均暴露量，PTWI (provisional tolerable daily intake) 为临时容许每日摄入量，即世界卫生组织建议的居民总汞日暴露量最大限制值为 0.57 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 。

表 4-4 不同研究区汞对成人和儿童的危害商值

	SQD	WS	GY	LS
成人	0.68	0.34	0.05	0.01
儿童	3.09	0.36	0.07	0.02

司前大坝土法炼汞场所、万山、贵阳市、雷公山自然保护区四个研究区汞对成人和儿童的危害商值都是逐渐下降的（表 4-4），汞对成人的危害商值均 <1 ，仅司前大坝土法炼汞场所汞对儿童的危害商为 3.09，可见汞对土法冶炼场所儿童的危害值得关注，其危害居所有研究区之首，而大气对于该危害商的贡献率高达 98% 以上，大气对土法炼汞场所儿童的危害最为严重。

7 汞暴露普遍特征

大气是司前大坝土法炼汞场所成人和儿童最主要的汞暴露途径，原因在于司前大坝的一些不合法的土法冶炼活动持续进行，这些冶炼活动持续释放大气汞，大气汞的浓度高达 1547.8 ng/m^3 。但司前大坝又地处万山矿区的下游，水体、稻米、蔬菜类的总汞含量均低于我国食品中污染物限量（GB2762-2012），故使得大气汞成为当地具有汞暴露的最主要途径。比较该地区的成人和儿童总汞日暴露量，仅有儿童的总汞日暴露量超过了世界卫生组织建议的居民总汞日暴露量最大限制值（0.57 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ）(JECFA, 2010)。可见在该地区，大气汞对儿童的健康危害尤为严重，其原因可能是儿童每日摄入的稻米、蔬菜、肉类、家禽总量比成人低，再者儿童有更窄的呼吸道，促使幼儿的日呼吸量是成人的 2 倍，可能也是最终导致儿童的大气汞暴露量高于成人的原因。

稻米仍然是万山地区居民总汞暴露的最主要途径（32%-34%），这和张华（2010）的研究结果一致。除了食用稻米外，大气、蔬菜和肉类也是重要的暴露途径。比较成人和儿童的不同暴露介质，虽然稻米、大气、蔬菜和肉类所占的比重有所不同，但这四类所占的比例均超过了 97% 以上。但无论是成人还是儿童，他们的总汞日暴露量均低于世界卫生组织建议的居民总汞日暴露量最大限制值。

贵阳地区由于成人和儿童膳食结构的差异，导致了总汞暴露的不同。肉类是成人汞暴露的主要途径（50.56%），而鱼类则是儿童汞暴露的主要途径（33.54%）。雷公山作为背景的自然保护区，成人和儿童的总汞日暴露量就很低，考虑到主要暴露途径时，稻米是成人汞暴露的主要途径（39.25），大气是儿童暴露的主要途径（31.68%）。

尽管司前大坝土法炼汞场所的稻米、蔬菜等介质未受到上游万山汞矿的污染，但由于该地区的土法冶炼活动持续向大气重排放高浓度的大气汞，因而也对当地居民，尤其是儿童产生了健康的危害。人体对无机汞的吸收率仅为 8% 左右(Horvat et al. 2003)，而对大气汞的吸收率为 70% (Gnamuš et al. 2000)，可见通过呼吸含有高浓度的大气汞是司前大坝地区儿童汞暴露的主要途径。

8 关注大气汞对健康的影响

自《关于汞的水俣公约》2017 年 8 月 16 日生效以来，中国在限制生产和使用汞的道路上还有很多工作需要开展。我们应该明确需要采取什么样的措施才能减少元素汞暴露？以及对于非法的土法冶炼活动应当采用何种应对手段？

健康教育

相关国家级别的职能部门应编写关于元素汞暴露风险和预防暴露的方法的文化适宜教材，地方职能部门应该配合和支持上级开发类似的材料。收益于这些汞知识宣传教材的人群包括但不限于：家长、教师、学校管理人员、儿童、医疗和牙科保健工作者、诊所医生等。

对于家长、老师和学校管理人员而言，所传递教育信息应包括汞元素对健康的危害、家庭和学校汞暴露可能的来源、错误使用和损坏含汞设备的风险、家庭

和学校妥善处理汞废物的方法、汞替代和无汞设备、水银剂和血压计汞泄露的控制和清理方法、以及有关汞暴露和其对于健康影响的相关信息。

对于儿童而言，教育信息应该包括家庭和学校接触汞的来源，如何识别汞，玩汞的健康危害，以及如果发现汞儿童该怎么办。

对卫生保健从业人员来说，教育信息应包括帮助建立正处于危险汞暴露人群重的人停止接触汞暴露的重要性，急性和慢性汞暴露的征兆、症状和健康影响、如何询问患者汞暴露情况、以及对于信息和医疗咨询的可用资源。

公共卫生专业人员还应与可能会接触到汞的儿童、家长、老师以及汞开采、生产和运输环节中的工作人员进行沟通。还应多开展相关的教育讲座和宣传活动，从而使得人民了解汞暴露带来的急性和慢性健康风险也是非常重要的。

最后，所有参与管理、再开发、销售、工业或住宅性质的排放的相关人员，应当意识到汞的危险，对于相关的接触人员，可使用的国家和地方的法律法规进行制约。

国家、省和地方的政策建议

国家和地方应该尽快出台控汞和限汞的相关法律法规，例如推荐无汞设备和汞的替代品的使用，从而有效的防止汞暴露；提供安全处置和回收汞和添汞产品，例如荧光等；提供有关购买汞清洗工具的信息；确保在进行重建的土地及楼房前，对选定的地点进行充分的环境检测，以确定是否需要进行相关的修复工作，才能起到明显保护未来的居住者的作用。

监督和监测

尽管小规模排放和泄露少有报道，但是对于低风险的汞暴露也应该持续进行。有数据显示，如果暴露时间短，汞又得到妥善处置，大多数的汞排放和泄露不会导致明显的伤害(Lee et al. 2009)。少量汞泄露（例如，水银温度计的破碎使得少量汞溢出）对于熟悉汞处置程序的成年人来说，是很容易处理的。错误处理元素汞的做法，最好通过教育和政策措施来解决，这些措施可以优先考虑用来减少汞暴露所带来的危害。

较大的汞释放量(例如，超过一整根水银温度计破碎溢出的汞)应该引起更大的关注。由于随着汞释放量的增加，暴露的风险和随之而来的健康影响也会增加。

因此更全面有关大剂量的人体暴露信息，多方面的追踪是尤为必要的。

美国针对儿童汞暴露的问题就有一个成熟的监督机制，联邦政府要求美国环保署（U.S. EPA）、美国海岸警卫队国家响应中心（U.S. Coast Guard National Response Center）、美国毒物控制中心协会(AAPCC: American Association Of Poison Control Centers)、美国疾病控制中心（CDC: Centers for Disease Control）等部门相互协调，才能增加现有监测机制的有效性，即收集更多关于可能影响暴露水平的因素的信息，例如汞的泄漏量、温度、气流、空间容积和通风、暴露时间、暴露测量仪器、用于测量暴露的方法以及使用的清理方法的类型等信息。这些信息有助于解释个体暴露对健康的影响，以及纵向的比较临床和实验室数据。有了这些信息，美国联邦政府和各个州的健康机构可以增加他们对儿童接触汞元素的了解，并对这种公共卫生危害作出适当反应(Lee et al. 2009)。

同样的，在我国就更需要增强国家和地方相关部门之间的沟通和交流，如生态环境部和地方环保局、地方环保局和可能受到汞暴露的受体人群、收治受到汞暴露的人群危害的医院和相关环保执法部门等。对于发现的非法冶炼活动场所应该坚决取缔；对于参与非法冶炼活动的工人应加大打击力度；对于高危险人群的健康评估应在当地设立专门的卫生诊所；做到长期监测、专人执法、专人监督，亦可实行举报奖励制度。全面禁止汞的非法冶炼活动，从源头上保证高危险人群、特别是儿童的不受汞暴露的影响。

第五章 结论与展望

1 主要结论

我们调查了四个研究区域居民的饮食习惯，并且评估了饮水、进食(鱼、大米、玉米、蔬菜、肉类和家禽等)，以及人体呼吸作用对于汞的暴露情况，评价了它们对人体健康的潜在影响。初步得到以下结论：

- 贵阳市和雷公山自然保护区两个地区各暴露介质中的汞含量均低于我国食品中污染物限量；司前大坝土法炼汞场所除了大气汞浓度和肉类总汞含量较高之外，水体、稻米、蔬菜类的总汞含量均低于我国食品中污染物限量；万山汞矿区域各介质中的汞平均含量却普遍偏高。
- 司前大坝土法炼汞场所、万山区、贵阳市和雷公山自然保护区四个研究区成人总汞日暴露量均低于世界卫生组织建议的居民总汞日暴露量，仅司前大坝土法炼汞场所儿童总汞日暴露量均高于该限值，表明当地的儿童可能面临一定程度总汞暴露健康风险。
- 比较成人和儿童各不同暴露途径的贡献率，司前大坝土法炼汞场所大气对成人和儿童总汞日暴露量贡献率均超过了 92% 以上，远远高于其它的暴露途径。虽然万山各介质中总汞含量较高，但土法炼汞对司前大坝大气汞严重影响，所以导致该地区成人及儿童的总汞日暴露量均大于万山汞矿区的平均值。
- 尽管司前大坝土法炼汞场所的稻米、蔬菜等介质未受到上游万山汞矿的污染，但由于该地区的土法冶炼活动持续向大气重排放高浓度的大气汞，因而对当地居民，尤其是儿童产生了健康的危害，通过呼吸含有高浓度的大气汞是司前大坝地区儿童汞暴露的主要途径。

2 特色与创新

以往的汞暴露风险评价，忽视了高汞大气对人体，尤其是对儿童健康风险的影响。本研究通过监测万山汞矿土法冶炼区的大气汞的水平，搜集了水、农产品、

家禽、肉类等暴露介质的样品，对比了不同暴露介质的影响，综合评价了高汞大气环境下儿童汞暴露的主要途径。

本文不仅提出了呼吸含有高浓度的大气汞是土法炼汞地区儿童汞暴露的主要途径，引起了人们对于矿区儿童的关注，还提出了具体可行的建议和措施，这亦是本论文的特色与创新之处。

3 问题与展望

2017年8月16日《关于汞的水俣公约》正式生效，中国在限制生产和使用汞的道路上还有很多工作需要开展。万山矿区商业规模的开采活动已于2001年关闭，但一些手工和小规模汞矿开采活动仍在进行，这些开采活冶炼活动仍然向大气中排放着汞。一方面土法炼汞释放的大气汞会对当地的居民产生身体上的危害，另一方面，如果不坚决取缔非法的炼汞活动，也很难完成《关于汞的水俣公约》第十二条的履约任务。对于民众，应建立远离汞暴露的自我保护意识；对于相关国家机构和职能部门，应尽快出台相应的限汞、禁汞的法律法规，建立完善的汞污染、使用的监测系统，对汞的排放量实施有效的、动态的监控，从而全面的对汞污染、排放量的全面评估。

参考文献

- [1] Barregard, L., et al., People with high mercury uptake from their own dental amalgam fillings. *Occupational and Environmental Medicine*. 1995. 52, 124-128.
- [2] Batista, J., et al., Mercury in hair for a child population from Tarragona Province, Spain. *Science of the Total Environment*. 1996. 193, 143-148.
- [3] Cheng J, Gao L, Zhao W, Liu X, Sakamoto M, Wang W. 2009. Mercury levels in fisherman and their household members in zhoushan, china: Impact of public health. *Science of the Total Environment* 407:2625-2630.
- [4] Chien, L. C., Hung, T. C., Choang, K. Y., Yeh, C. Y., Meng, P. J., Shieh, M. J., et al. (2002). Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *Science of the Total Environment*, 285, 177-185.
- [5] Clarkson T.W., Magos L. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006(36): 609-662
- [6] Davis, S.; Mirick, D.K. Soil ingestion in children and adults in the same family. *J. Expo. Anal. Environ.* 2006, 16, 63–75.
- [7] Ebinghaus R., Kock H.H., Temme C., et al. Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 1238-1244
- [8] Feng X, Li G, Qiu G. 2004a. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in hezhang county, guizhou, china—part 1: Mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface waters. *Atmospheric Environment* 38:6223-6230.
- [9] Feng X, Qiu G. 2008. Mercury pollution in guizhou, southwestern china - an overview. *Sci Total Environ* 400:227-237.
- [10] Feng X, Yan H, Wang S, Qiu G, Tang S, Shang L, et al. 2004b. Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over baihua reservoir, guizhou, china. *Atmospheric Environment* 38:4721-4732.
- [11] Fu X W, Feng X B, Zhu W Z, et al. Total gaseous mercury concentrations in

- ambient air in the eastern slope of Mt. Gongga, South-Eastern fringe of the Tibetan plateau, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(5): 970-9.
- [12]Fu XW, Feng X, Dong ZQ, Yin RS. 2009. Atmospheric total gaseous mercury (tgm) concentrations and wet and dry deposition of mercury at a high-altitude mountain peak in south china. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions* 9:23465-23504.
- [13]JECFA, 2010. Summary and conclusions of the seventy-second meeting of the joint FAO/WHO expert committee on food additives Rome, Italy
- [14]Gnamuš A, Anthony R. Byrne a, Horvat M. 2000. Mercury in the soil-plant-deer-predator food chain of a temperate forest in slovenia. *Environ Sci Technol* 34:3337-3345.
- [15]Guney, M.; Zagury, G.J.; Dogan, N.; Onay, T.T. Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *J. Hazard. Mater.* 2010, 182, 656–664.
- [16]He T , Feng X , Guo Y , et al. The impact of eutrophication on the biogeochemical cycling of mercury species in a reservoir: A case study from Hongfeng Reservoir, Guizhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154(1):0-67.
- [17]Hines M.E., Bailey E.A., Gray J.E., et al. Transformations of mercury in soils near mercury contaminated sites in the USA. 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Proceedings, Vol. 1, CETEM, Rio de Janeiro. 1999, 471.
- [18]Hissler C. and Probst J. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. *Science of the Total Environment*, 2006: 361, 163-178.
- [19]Horvat M., Nolde N., Fajon V., Jereb V., Logar M., Lojen S., Jacimovic R., Falnoga I., Qu L., Faganeli J., Drobne D. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Sci. Total Environ.* 2003, 304: 231-256.
- [20]Huckabee J. W., Sanz Diaz Francisco, Janzen S. A., et al. Distribution of mercury in vegetation at Almadén, Spain. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 1983: 30(3), 211-224.
- [21]Ji X, Hu W, Cheng J, Yuan T, Xu F, Qu L, et al. 2006. Oxidative stress on domestic ducks (shaoxing duck) chronically exposed in a mercury-selenium coexisting mining area in china.

- Ecotoxicology & Environmental Safety 64:171-177.
- [22] Layton, D.W. Metabolically consistent breathing rates for use in dose assessments. *Health Phys.* 1993, 64, 22–36.
- [23] Lee R, Middleton D, Caldwell K, Dearwent S, Jones S, Lewis B, et al. 2009. A review of events that expose children to elemental mercury in the united states. *Environmental Health Perspectives* 117:871-878.
- [24] Li P., Feng X.B., Shang L.H., Qiu G.L., Meng B., Liang P., Zhang H. Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China. *Appl. Geochem.* 2008, 23: 2055-2064.
- [25] Li SX, Zhou LF, Wang HJ, Liang YG, Hu JX, Chang JB. 2009. Feeding habits and habitats preferences affecting mercury bioaccumulation in 37 subtropical fish species from wujiang river, china. *Ecotoxicology* 18:204.
- [26] Lindberg S.E., Brooks S., Lin C.J., et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 1245-1256.
- [27] Lindqvist O. Special issue of first international on mercury as a global pollutant. *Water Air Soil Pollut.* 1991, 56: 1-1.
- [28] Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., et al. Mercury in the Swedish environment recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991: 55(1-2), 23-32.
- [29] Ljung, K.; Oomen, A.; Duits, M.; Selinus, O.; Berglund, M. Bioaccessibility of metals in urban playground soils. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2007, 42, 1241–1250.
- [30] Nriagu J. and Becker C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Science of the Total Environment*, 2003: 304, 3-12.
- [31] Nriagu J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals [J]. *Nature*, 1989: 338(6210), 47-49.
- [32] Pacyna E. G. and Pacyna J. M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution*, 2002: 137(1), 149-165.
- [33] Pacyna E. G., Pacyna J. M. and Steenhuisen F. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 2006: 40(22), 4048-4063.
- [34] Qiu G, Feng X, Wang S, Fu X, Shang L. 2009. Mercury distribution and speciation in water

- and fish from abandoned hg mines in wanshan, guizhou province, china. *Science of the Total Environment* 407:5162-5168.
- [35] Qiu G.L., et al. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Appl. Geochem.* 2005, 20: 627-638.
- [36] Qiu G.L., Feng X.B., Wang S.F., Shang L.H. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. *Environ. Pollut.* 2006, 142: 549-558.
- [37] Risher J., De Woskin R. Toxicity profile for mercury. U.S Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency from Toxic Substances and Disease Registry. 1999, pp: 29-161.
- [38] Ronen, O.; Malhotra, A.; Pillar, G. Influence of gender and age on upper-airway length during development. *Pediatrics* 2007, 120, 1028–1034.
- [39] Rytuba J.J. Mercury form mineral deposits and potential environmental impact. *Environ. Geol.* 2003, 43: 326-338.
- [40] Rytuba J.J., Enderlin D.A. Geology and environmental geochemistry of mercury and gold deposits in the northern part of the California Coast Range mercury mineral belt. California Division of Mines and Geology Special Publication. 1999, 119: 214-234.
- [41] Schroeder W.H., Munthe J. Atmospheric mercury—an overview. *Atmos. Environ.* 1998, 32: 809-822.
- [42] Senesi G.S., Baldassarre G., Senesi N., et al. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere.* 1999, 39: 343-377.
- [43] USEPA, Mercury Study Report to Congress. Volume IV: An Assessment of Exposure to Mercury in the United States. EPA-452/R-97-006, Office of Air Quality Planning and Standards And Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency. December 1997.
- [44] USEPA. (2000). Risk-based concentration table. Philadelphia, PA: United States Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- [45] Valente R J, Shea C, Humes K L, et al. Atmospheric mercury in the Great Smoky Mountains compared to regional and global levels [J]. *Atmospheric Environment*,

- 2007, 41(9): 1861-73.
- [46] Wan Q, Feng X B, Lu J L, et al. Atmospheric mercury in Changbai Mountain area, northeastern China I. The seasonal distribution pattern of total gaseous mercury and its potential sources [J]. Environ Res, 2009, 109(3): 201-6.
- [47] Wang Y. D. Phytoremediation of mercury by terrestrial plants. [D]. Botany Stockholm University, 2004: 1-41.
- [48] WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50. Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects. IPCS, WHO, Geneva, Switzerland. 2003.
- [49] WHO. Environmental Health Criteria 118: Inorganic Mercury. Organization World Health (ed), Geneva. 1991:
- [50] WHO. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva. 1990.
- [51] Yin R, Zhang W, Sun G, Feng Z, Hurley JP, Yang L, et al. 2017. Mercury risk in poultry in the wanshan mercury mine, china. Environmental Pollution 230:810-816.
- [52] Zhang H, Feng X, Larssen T, Qiu G, Vogt RD. 2010. In inland china, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure. Environ Health Perspect 118:1183-1188.
- [53] Zhang, H.; Feng, X. B.; Larssen, T.; Qiu, G. L.; Vogt, R. D., In Inland China, Rice, Rather than Fish, Is the Major Pathway for Methylmercury Exposure. Environmental Health Perspectives 2010, 118 (9), 1183-1188.
- [54] 仇广乐. 贵州省典型汞矿区汞的环境地球化学研究. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文. 北京. 2005.
- [55] 崔瑞平, 赵彬彬, 满洪昇, 等. 某汞矿冶炼厂附近环境汞污染调查. 环境科学, 1987:8(3),65-67.
- [56] 段丹辉, 朱明元, 罗家有, et al. 中国部分农村地区 2-7 岁留守儿童膳食营养现况研究[J]. 中华流行病学杂志, 2009, 30(4):326-330.
- [57] 侯亚敏, 冯新斌, 王少锋, 仇广乐. 2005. 贵阳市及其郊区土壤大气界面间汞交换通量的初步研究. 土壤学报 42:52-58.
- [58] 李平. 贵州省典型土法炼汞地区汞的生物地球化学循环和人体汞暴露评价. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文. 北京. 2008.

- [59] 林丰年. 医学环境地球化学. 长春. 吉林科学技术出版社. 1991, 215-220.
- [60] 孟博. 西南地区敏感生态系统汞的生物地球幻想过程及健康风险评价. 中国科学院研究生院博士学位论文. 北京. 2011.
- [61] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 万山汞矿区地表与大气界面间汞交换通量研究. 环境科学. 2006, 27: 1487-1494.
- [62] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学. 中国环境科学出版社. 北京. 1995, 145-155.
- [63] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究. 环境科学. 1991, 12: 12-19.
- [64] 伍宗华, 金仰芬, 古平. 汞的勘查地球化学, 北京:地质出版社, 1994.
- [65] 夏吉成, 胡平, 王建旭, 张华, 冯新斌. (2016). 贵州省铜仁汞矿区汞污染特征研究. 生态毒理学报, 11(1), 231-238.
- [66] 湛天丽, 黄阳, 何腾兵, 滕应, 石维, 候长林, et al. 2017. 贵州铜仁汞矿区主要农产品重金属污染及其健康风险评估. 安全与环境学报:1524-1529.
- [67] 张丹, 秦樊鑫, 张卓, 李存雄. 2005. 贵阳市蔬菜基地蔬菜重金属含量研究*. 贵州师范大学学报(自然科学版) 23:78-80.
- [68] 张华, 汞矿区陆地生态系统硒对汞的生物地球化学循环影响与制约. 中国科学院研究生院博士学位论文. 北京. 2010.
- [69] 张金沙. 幼儿及学龄前儿童的每日膳食建议量研究 [J]. 中华医学研究杂志, 2004:278-280.
- [70] 中华人民共和国国家标准 (GB2762-2012). 食品安全国家标准食品中污染物限量. 2012.

致 谢

2016年6月我博士毕业，同年8月15日博士后进站，9月5日借调到环境保护部（现生态环境部）环境保护对外合作中心汞公约履约处，开始了一个人在北京的工作与生活。

2017年10月15日，圆满完成13个月环保部借调工作，回到研究所继续博士后的科研生活。

2018年5月26日，“第二届农田地质高背景重金属污染机理研究项目进展暨学术讨论会”顺利召开。

2018年9月7日，“第七届全国环境地区化学大会”隆重举行。

回想这两年多来工作和生活的点滴，一幕幕场景再次浮现：

首先，特别感谢我的博士后合作导师张华研究员，因为您的帮助，我才有机会进入中科院地球化学研究博士后工作站工作，我才有机会借调到环境保护部环境保护对外合作中心工作，我才能顺利出站。多年来，您渊博的专业知识、严谨的治学态度、低调的工作作风、平易近人的人格魅力、无时无刻都在激励着我。您是我良师，更是我益友。我很感激能在您的小组中工作，在您的悉心指导和带领下，地球卫士小组正朝着越来越好的方向发展。我也非常感谢您让我在小组中帮您管理学生，让我将环保部学习的一系列管理方法运用在管理小组日常事务之中，每周一次的工作自查表，每两周的组会，每次组会都做会议记录，等等。将我锻炼成为集管理和科研于一体的综合型人才。

感谢我的博士导师冯新斌研究员，感谢您我学习和生活上对我的帮助，这么多年来，您和蔼可亲，您平易近人，您的细心指导，都让我感激不尽。从您身上学习到的严谨的科学态度，踏实的工作作风，在今后的学习和工作中，将永远受用。同时也感谢师母毕献武老师在学习和生活中所给予的帮助和照顾。

还要感谢孙广义博士、杨晨梦硕士、申远硕士对我论文的帮助，没有你们的帮助我无法完成我的英文文章和博士后出站报告；感谢环境保护部环境保护对外合作中心汞公约履约所有同事对我在北京工作和生活中的帮助，一年多的相处时间，使我真实融入到你们的大家庭中，以至于最后我都不舍离；还要地

球卫士小组所有成员，感谢冯彩艳博士、黄国培博士、常传宇博士、雷达博士、柳婷博士、郭永坤硕士、孔祥宇硕士、滕东晔硕士、张山山硕士、杨畦硕士等。感谢你们对我工作的支持与帮助，希望今后你们在张老师的指导下，多出成果。

感谢我的家人，感谢我的爸爸妈妈和姐姐姐夫多年来在我学习和生活上给予的支持。

最后，我要感谢我自己，博士后这两年多的时光里，使我尝试了除了科研之外的事情，借调到环保部做项目官员；在完全没有经验的情况下，组织了一个百余人的项目会议和一个超 500 人的全国性的会议，这都是我人生中最难能可贵的经历。感谢我对科研的坚持、对生活的热爱，不断的完善自己、努力朝着目标而奋斗。博士后出站之后，我即将进入高校任教，我会将这么多年的学习和工作经历和更多人分享，或许还不够丰富、或许没有那么励志，但我希望我的经历可以使新的年轻人认清目标、勇于尝试，都可以活成我们最好的样子。

张超

2018年11月于贵阳

作者简介及博士和博士后期间发表的学术论文与研究成果

作者简介：

张超，男，贵州贵阳人，生于1987年10月。

2005年9月——2009年6月，就读于中国地质大学（武汉）地球科学学院地球化学专业，2009年6月获得理学学士学位。

2009年9月进入中国科学院地球化学研究所，攻读硕士学位，2011年9月转为博士研究生，攻读理学博士学位，主要从事汞的生物地球化学循环研究，2016年7月获得理学博士学位。

2016年8月进入中国科学院地球化学研究所环境科学与工程博士后流动站，开展博士后研究工作，主要从事汞的生物地球化学循环研究。

2016年9月——2017年10月，借调环境保护部环境保护对外合作中心汞公约履约处工作，项目官员，主要从事项目管理和履约咨询服务。

博士后期间论文发表情况：

1. Liao X., **Zhang C.**, Sun G*, Li Z., Shang L., Fu Y., He Y., Yang Y., Assessment of Metalloid and Metal Contamination in Soils from Hainan, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(454); doi:10.3390/ijerph15030454. (共同一作)
2. Xu X., Meng B., **Zhang C.**, et al. The local impact of a coal-fired power plant on inorganic mercury and methyl-mercury distribution in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Pollution*, 2017, 223:11.
3. Ao M., Qiu G.L., **Zhang C.**, Xu X.H., et al. Atmospheric deposition of antimony in a typical mercury-antimony mining area, Shaanxi province, Southwest China. *Environmental Pollution*. 2018; doi: 10.1016/j.envpol.2018.10.125

博士期间所获奖励:

2015 年度中国科学院研究生院三好学生;

2015 年度中国科学院朱李月华优秀博士生奖学金;

2015 年度博士研究生国家奖学金。

博士期间论文发表情况:

1. **Zhang C.**, Qiu G., Anderson C., Zhang H., Meng B., Liang L., Feng X*, Effect of Atmospheric Mercury Deposition on Selenium Accumulation in Rice (*Oryza sativa* L.) at a Mercury Mining Region in Southwestern China. Environ. Sci. Technol., 2015, 49 (6), 3540–3547.

2. **Zhang C.**, Feng X., Qiu G., Meng B., The relationship between Selenium and Methylmercury in paddy rice (*Oryza sativa* L) -- A case study in two typical Mercury mining areas. The 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Edinburgh, UK, July, 28-August, 2, 2013 (Presentation).

3. **Zhang C.**, Feng X., Qiu G. Anderson C., Zhang H., Meng B., ,Selenium in tissues of rice plants (*Oryza sativa* L) from mercury mining areas, Guizhou province, Southwestern China, The 17th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Guiyang, China. September, 22-25, 2014 (Presentation).

4. Dai Z., Feng X*, **Zhang C.**, Wang J., Jiang T., Xiao H., Li Y., Wang X., Assessing anthropogenic sources of mercury in soil in Wanshan Hg mining area, Guizhou, China. Environmental Science and Pollution Research, 2013,20(11): 7560-7569.

5 Dai Z., Feng X*, **Zhang C.**, Shang L., Assessment of mercury erosion by surface water in Wanshan mercury mining area. Environmental Research, 2013, 125:2–11.

6. Qiu G., Feng X*, Meng B., **Zhang C.**, Gu C., Du B., Lin Y., Environmental geochemistry of an abandoned mercury mine in Yanwuping, Guizhou Province, China. Environmental Research, 2013, 125:124–130

7. **张超**, 仇广乐, 冯新斌., 汞矿山环境汞污染研究进展. 生态学杂志. 2011,30(5) :865-873..

8. 戴智慧, 冯新斌, **张超**, 仇广乐, 商立海., 万山汞矿区表层土壤汞迁移. 生态

学杂志. 2012,8 : 2103-2111.

9. 燕敏, 郭建阳, 冯新斌, **张超**, 仇广乐., 硒对土壤中汞形态及其生物有效性的影响, 生态学杂志. 2015.34(5):1402-4106.